



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06, 7/032	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/31329 (43) Date de publication internationale: 23 juillet 1998 (23.07.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00080 (22) Date de dépôt international: 16 janvier 1998 (16.01.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/00545 20 janvier 1997 (20.01.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): MOUGIN, Nathalie [FR/FR]; 28, rue Merlin, F-75011 Paris (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COSMETIC COMPOSITION CONTAINING AS COATING AGENT KERATINOUS FIBRE A FILM-FORMING MIXTURE CONSISTING OF POLYMER PARTICLES CAPABLE OF BEING FILM-FORMED AND PARTICLES NOT CAPABLE OF BEING FILM-FORMED (54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT COMME AGENT DE REVETEMENT DES FIBRES KERATINIQUES UN MELANGE FILMOGENE CONSTITUE DE PARTICULES DE POLYMERE FILMIFIABLES ET DE PARTICULES NON-FILMIFIABLES (57) Abstract <p>The invention concerns cosmetic or dermatological compositions containing in a cosmetically acceptable aqueous medium, as coating agent for keratinous fibres, 15 to 60 % by weight of dry extract of a film-forming mixture consisting of: (A) at least an aqueous dispersion of polymer particles capable of being film-formed on their own or film-formed in the presence of at least one plasticizer; the glass temperature T_g of the polymer or of the polymer/plasticizer being not more than 25 °C; and (B) at least an aqueous dispersion of spherical and anisotropic particles not capable of being film-formed, for forming a percolation network dispersed in the matrix of the film formed from the particles capable of being film-formed and optionally from the plasticizer; said particles not capable of being film-formed are different from the pigments and are present in said film-forming mixture in concentrations ranging from 20 to 90 % by volume when they are spherical and in concentrations ranging from 10 to 80 % by volume when they are anisotropic. These compositions can be used as base for make-up products for eyelashes and eyebrows or as base for capillary products for hair styling and/or hair care.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet des compositions cosmétiques ou dermatologiques, contenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, comme agent de revêtement des fibres kératiniques, de 15 à 60 % en poids en extrait sec d'un mélange filmogène constitué par: (A) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles par elles-mêmes ou filmifiabiles en présence d'au moins un agent plastifiant; la température T_g de transition vitreuse du polymère ou du mélange polymère/agent plastifiant étant inférieure ou égale à 25 °C; et (B) au moins une dispersion aqueuse de particules non-filmifiabiles, sphériques ou anisotropes, susceptibles de former un réseau de percolation dispersé dans la matrice du film formé à partir des particules filmifiabiles et éventuellement de l'agent plastifiant; lesdites particules non-filmifiabiles sont différentes des pigments et sont présentes dans ledit mélange filmogène dans des concentrations allant de 20 à 90 % en volume lorsqu'elles sont sphériques et dans des concentrations allant de 10 à 80 % en volume lorsqu'elles sont anisotropes. Ces compositions peuvent être utilisées comme base de produits de maquillage des cils et des sourcils ou comme base de produits capillaires pour le coiffage et/ou le maintien des cheveux.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT COMME AGENT DE REVETEMENT DES FIBRES KERATINIQUES
UN MELANGE FILMOGENE CONSTITUE DE PARTICULES DE POLYMERE FILMIFIABLES ET DE PARTICULES
NON-FILMIFIABLES

5

La présente invention a pour objet des compositions cosmétiques ou dermatologiques comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, comme
10 agent de revêtement des fibres kératiniques, un mélange filmogène constitué de particules de polymère filmifiabiles et de particules rigides, non-filmifiabiles ainsi que leurs utilisations dans le domaine de la cosmétique ou de la dermopharmacie, notamment dans les produits de maquillage des cils et des sourcils et dans les produits pour le coiffage et/ou le maintien de la chevelure.

15

On connaît deux types de formulations traditionnelles de mascaras à savoir les mascaras aqueux dits « crèmes » sous forme d'émulsion de cire dans l'eau et les mascaras dits « water-proof », anhydres ou à faible teneur en eau qui sont des dispersions de cires dans des huiles.

20

Les mascaras crèmes conventionnels se répartissent en général bien le long du cil et forme un dépôt homogène le long du cil, produisent un allongement du cil satisfaisant. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'être peu résistants à l'eau et à l'humidité ambiante (pluie, larmes, bains, etc...) et présentent de mauvaises
25 propriétés mécaniques comme la résistance aux frottements à sec (passages de la main sur les paupières).

30

Les mascaras water-proof conventionnels ont une très forte résistance à l'eau et à l'humidité ambiante mais présentent de mauvaises propriétés quant au dépôt et à la répartition du produit le long du cil, à la coloration du cil et aux propriétés mécaniques et d'autre part nécessitent l'utilisation de démaquillants spécifiques à base d'huile en raison de leur forte rémanence à l'eau.

Afin de remédier à ces différents problèmes techniques, on a proposé depuis quelques années d'ajouter dans les formulations de mascara traditionnelles des dispersions de particules de polymère filmifiabiles comme agent permettant d'améliorer soit la résistance à l'eau, soit de faciliter le démaquillage ou d'améliorer les propriétés relatives au maquillage des cils. Ces formulations contenant des cires conduisent cependant à des propriétés mécaniques encore insuffisantes.

10 Un des objectifs de la présente invention est de réaliser un nouveau type de formulation de mascaras aqueux utilisant, comme agent de revêtement des cils, une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles éventuellement en présence d'un agent plastifiant et qui puisse permettre de résoudre les inconvénients évoqués précédemment.

15

La Demanderesse a constaté qu'une composition aqueuse de mascara contenant une suspension aqueuse de pigments et utilisant comme agent de revêtement des cils, une suspension de particules de polymère filmifiabiles éventuellement en présence d'un agent plastifiant, conduisait à un dépôt hétérogène, discontinu et indésirable sur le cil. L'ajout de tensio-actifs dans la formulation de mascara en vue d'abaisser sa tension superficielle à une valeur inférieure à celle de l'énergie de surface d'un cil ne permet de supprimer ce phénomène.

20

Il est donc souhaitable de concevoir de nouvelles formulations de mascara à base de particules de polymère filmifiabiles et de pigments en suspension permettant d'atténuer sensiblement ce phénomène voire de le supprimer.

25

Les compositions capillaires de coiffage de l'art antérieur utilisant comme agent de revêtement des cheveux principal ou auxiliaire, une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles éventuellement en présence d'agents plastifiants, ont également tendance à conduire après dépôt et séchage à un gainage du cheveu hétérogène et discontinu.

30

Un autre objectif de la présente invention est de réaliser des formulations capillaires pour le coiffage et/ou le maintien des cheveux contenant comme agent de revêtement des cils principal une dispersion aqueuse de particules de polymère filmimifiabiles éventuellement en présence d'un agent plastifiant et qui
5 puisse permettre d'atténuer sensiblement ce phénomène voire de le supprimer totalement.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en associant à certains
10 types de dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles certaines particules non-filmifiabiles dans des proportions particulières que l'on définira plus loin dans la description, on pouvait réaliser des formulations de mascaras aqueux contenant un matériau filmogène composite permettant non seulement de résoudre tous les problèmes spécifiques aux mascaras tels qu'évoqués ci-dessus mais
15 aussi permettant d'obtenir un gainage homogène et continu du cil.

La Demanderesse a découvert également que cette association particulière conduisait à la formation d'un matériau composite original constituant un agent de revêtement des cheveux, ayant à la fois de bonnes propriétés cosmétiques notamment au niveau du toucher et du démêlage, de bonnes propriétés filmogènes, des
20 propriétés mécaniques satisfaisantes pour le maintien de la chevelure et permettait d'obtenir un meilleur gainage du cheveu.

Les compositions cosmétiques ou dermatologiques, conformes à l'invention sont
25 caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, comme agent de revêtement des fibres kératiniques, de 15 à 60 % en poids en extrait sec d'un mélange filmogène constitué par :

(A) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles par
30 elles-mêmes ou filmifiabiles en présence d'au moins un agent plastifiant ; la température Tg de transition vitreuse du polymère ou du mélange polymère/agent plastifiant étant inférieure ou égale à 25°C ; et

(B) au moins une dispersion aqueuse de particules non-filmifiabiles, sphériques ou anisotropes, susceptibles de former un réseau de percolation dans la matrice du film formé à partir des particules filmifiabiles et d'éventuellement de l'agent plastifiant ;

lesdites particules non-filmifiabiles sont différentes des pigments et sont présentes dans ledit mélange filmogène dans des concentrations allant de 20 à 90 % en volume lorsqu'elles sont sphériques et dans des concentrations allant de 10 à 80 % en volume lorsqu'elles sont anisotropes.

On entend par « réseau de percolation dans la matrice du polymère ayant filmifié », le réseau formé par les particules non-filmogènes par interconnection et formation d'aggrégats, dispersé à l'intérieur de toute la matrice du film polymérique à partir d'un certain seuil de fraction volumique desdites particules dans le mélange filmogène de l'invention. En dessous de ce seuil, les particules non-filmogènes ne sont pas percolantes et sont distribuées de façon aléatoire dans la matrice du film polymérique. Ce type de comportement est décrit dans l'article de Nicole ALBEROLA, Corinne BAS et Patrice MELE, C. R. Sci. Paris, t. 319, Série II, p1129-1134, 1994.

Afin d'obtenir à la fois une filmification rapide, une bonne adhésion sur la fibre kératinique, une bonne résistance mécanique, une bonne résistance aux frottements à sec du matériau composite déposé sur le support kératinique après séchage sans effet collant, les particules non-filmifiabiles selon l'invention doivent être présentes dans le mélange constitué par les particules de polymère filmifiabiles et les particules non-filmifiabiles dans des concentrations allant de 20 à 90 % en volume et de préférence de 20 à 80% en volume lorsqu'elles sont sphériques et dans des concentrations allant de 10 à 80 % en volume et de préférence de 10 à 70% en volume lorsqu'elles sont anisotropes.

Lorsque la fraction volumique des particules non-filmifiabiles dans le mélange filmogène se situe en dessous des fractions volumiques minimales indiquées ci-dessus, le réseau de percolation dans la matrice de polymère filmifiée ne se fait plus et les propriétés mécaniques du gainage des fibres kératiniques ne sont plus satisfaisantes. On obtient également après séchage dans ce cas un dépôt sur la fibre à caractère collant. Lorsque la fraction volumique des particules non-filmifiabiles dans le mélange filmogène se situe au-dessus des fractions volumiques maximales indiquées précédemment, on observe une mauvaase filmification du matériau composite sur la fibre.

10

Les particules de polymère filmifiabiles sont choisies parmi tous les types de polymères connus en cosmétique susceptibles de former, en présence ou non d'agents plastifiants, un matériau filmogène ayant une température Tg de transition vitreuse inférieure ou égale à 25°C et plus préférentiellement allant de -50°C à 25°C.

15

Pour obtenir une filmification plus rapide et une meilleure adhésion du matériau composite résultant de l'association de l'invention sur le support kératinique (cil, sourcil ou cheveu), la température Tg de transition vitreuse du polymère ou du mélange polymère/agent plastifiant sera de préférence inférieure ou égale à 10°C.

20

Parmi les polymères constituant les particules filmifiabiles, on peut citer par exemple les polymères à insaturation éthylénique tels que les polyacryliques, les polyvinilyques, les polyoléfines ; les polycondensats tels que les polyuréthanes, les polyester, les polyamides, les polyurées ; les polymères naturels ou naturels modifiés tels que certains éthers de cellulose comme le produit AQUACOAT commercialisé par SEPPIC (pseudo-latex d'éthyl cellulose) ou certains esters de cellulose comme le produit CAB -SU 160 commercialisé par EASTMAN (latex de succinate d'acétobutyrate de cellulose partiellement neutralisé).

25

Afin d'obtenir une meilleure élimination aux shampooings dans le cadre des compositions capillaires ou un meilleur démaquillage par des solutions classiques de

30

tensio-actifs dans le cadre des produits de maquillage des cils ou des sourcils tout en conservant une bonne rémanence à l'eau et à l'humidité ambiante, on utilisera de préférence des polymères filmifiants amphotères contenant des monomères porteurs de groupes amphotères tels que des monomères bétainiques ou des polymères anioniques contenant des monomères porteurs de groupes anioniques ionisés ou ionisables en particulier des groupes acide carboxylique et/ou des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphorique. La proportion en monomère amphotère ou anionique variera en général de 2 à 15 % en poids par rapport au poids total des monomères constituant le polymère filmifiant.

10

Les groupes bétainiques ou acides sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés de telle sorte que le pH final du mélange constitué par la dispersion aqueuse de particules filmifiantes et de la dispersion aqueuse de particules rigides et non-filmifiantes soit compris entre 4 et 8 et plus préférentiellement entre 6 et 7,5.

15

Les agents neutralisants sont choisis de préférence parmi les bases minérales comme la soude ou la potasse ou les aminoalcools par exemple pris dans le groupe constitué par l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine (TIPA), la monoéthanolamine, la tri[(hydroxy-2) propyl-1 amine, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 (AMPD), l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3.

20

Le poids moléculaire, mesuré par chromatographie d'exclusion stérique, de ces polymères filmifiants est en général inférieur ou égal à 500.000.

25

Les particules non-filmifiantes de l'invention peuvent être de toute nature. Elles peuvent être minérales ou organiques, sphériques ou anisotropes (par exemple sous forme d'ellipsoïdes, de disques, de plaquettes, de bâtonnets ou de fibrilles). Elles sont différentes des pigments habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques.

30

On entend par pigment dans toute la description, toute substance (ou matériaux) naturelle ou synthétique constituée de fines particules insolubles dans leur milieu d'utilisation dont la fonction principale consiste à apporter aux matières kératini-ques de la coloration ou des propriétés couvrantes.

5

Parmi les pigments colorants, on peut citer par exemple les pigments minéraux tels que les oxydes de zirconium, de cérium, de zinc ou de chrome, le dioxyde de titane, les oxydes de fer, les pigments organiques comme le noir de carbone ou le D & C Rouge 36. Parmi les pigments couvrants, on peut citer le kaolin, le talc,
10 l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, le sulfate de barium, le carbonate de magnésium ou leurs équivalents.

Lorsqu'elles sont sphériques, la taille moyenne des particules non-filmifiabiles de l'invention est de préférence inférieure ou égale à 1 μm et plus préférentiellement
15 inférieure ou égale à 600 nm. Lorsqu'elles sont anisotropes, la taille la plus grande est de préférence inférieure ou égale à 30 μm et plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 μm .

Les particules non-filmifiabiles du type organique utilisées selon la présente inven-
20 tion sont de préférence des particules de polymère ayant une température de transition vitreuse T_g supérieure ou égale à 50°C et plus particulièrement supérieure à 70°C.

Parmi les particules non-filmifiabiles minérales sphériques utilisables, on peut citer
25 par exemple les silices. Parmi les particules non-filmifiabiles minérales anisotropes utilisables, on peut citer par exemple les argiles (plaquettes) telles que les montmorillonites, les laponites, les bentonites en particulier le produit commercial OPTIGEL WA vendu par SUD CHIMIE, les microfibrilles minérales telles que cer-
tains titanates comme le produit commercial FYBEX vendu par DUPONT DE
30 NEMOURS, les particules de carbure de silicium.

Parmi les particules non-filmifiabiles organiques sphériques utilisables, on citera :

- les polymères à insaturation éthylénique tels que les polyacryliques ou les polyvinyliques ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 50° C ;
- les polycondensats tels que les polyuréthanes ou les polyurées ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 50° C.

Les particules non-filmifiées de l'invention sont plus préférentiellement constituées de particules sphériques de polymère réticulé.

- 10 Parmi les polymères constituant ces particules, on peut citer par exemple les polymères ou copolymères, de préférence réticulés, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'un monomère ou d'un mélange de monomères choisis dans le groupe constitué par les acrylates ou les méthacrylates d'alkyle linéaire, cyclique ou ramifié en C₁-C₁₀ tels que le méthylméthacrylate de méthyle, le méthacrylate de
- 15 tertio-butyle, le cyclohexylméthacrylate, l'acrylate ou le méthacrylate d'isobornyle ; le styrène ; le vinyltoluène ; le chlorure de vinyle, le benzoate de vinyle ou le tiobutylbenzoate de vinyle ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

- Les polymères particulièrement préférés sont les copolymères réticulés d'au
- 20 moins un méthacrylate d'alkyle linéaire, cyclique ou ramifié en C₁-C₈ et d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique.

- Les agents réticulants sont choisis de préférence parmi ceux couramment utilisés en polymérisation radicalaire. On peut citer par exemple les diacrylates ou diméthacrylates d'éthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, de propylèneglycol, du divinylbenzène, du di- ou tri-méthacrylate de pentaérythritol ; les diacrylates ou diméthylacrylates d'alkylènediols comme le diméthacrylate d'hexanediol. Ils sont utilisés à des quantités allant préférentiellement de 0,1 à 50 % en poids par rapport au poids des monomères constituant le polymère non-filmifiable.

30

Afin d'obtenir une meilleure élimination aux shampooings (solution aqueuse de tensio-actifs) dans le cadre des compositions capillaires ou un meilleur déma-

quillage par des solutions classiques de tensio-actifs dans le cadre des produits de maquillage des cils ou des sourcils, tout en conservant une bonne rémanence à l'eau ou à l'humidité ambiante, on pourra également utiliser des particules non-filmifiées constituées de polymère amphotère contenant des monomères porteurs de groupes amphotères tels que des monomères bétainiques ou des particules non-filmifiées constituées de polymère anionique contenant des monomères porteurs de groupes anioniques ionisés ou ionisables en particulier des groupes acide carboxylique et/ou des groupes acide sulfonique et/ou des groupes acide phosphorique. La proportion en monomère amphotère ou anionique variera en général de 2 à 15 % en poids par rapport au poids total des monomères constituant le polymère non-filmifiable.

Les groupes bétainiques ou acides sont de préférence partiellement ou totalement neutralisés de telle sorte que le pH final du mélange constitué par la dispersion aqueuse de particules filmifiables et de la dispersion aqueuse de particules non-filmifiables soit compris entre 4 et 8 et plus préférentiellement entre 6 et 7,5.

De façon préférentielle, le mélange constitué par les particules filmifiables et les particules rigides et non-filmifiables, est présent en extrait sec dans les compositions de l'invention dans des concentrations allant de 25 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les dispersions de particules de polymère filmifiable ou non-filmifiable selon l'invention peuvent être obtenues par polymérisation en émulsion en batch, selon un procédé comprenant :

- a) la réalisation d'un pied de cuve dans le réacteur contenant de l'eau, éventuellement un tampon et un agent émulsionnant ;
- b) l'addition dans le pied de cuve, à température ambiante, des monomères ;
- c) la mise en émulsion des monomères ;

d) le chauffage à la température de polymérisation du milieu réactionnel en présence d'un amorceur radicalaire.

5 On peut également opérer en semi-continu en utilisant un pied de cuve ne contenant que la partie aqueuse, une faible partie du mélange de monomères et une partie de l'amorceur. On chauffe ensuite à la température de réaction et on effectue une double coulée simultanée du reste du mélange des monomères et du reste d'amorceur dissous dans une quantité d'eau.

10

Les compositions selon l'invention peuvent contenir éventuellement en plus un agent plastifiant pour améliorer les propriétés mécaniques, les propriétés cosmétiques et l'adhésion sur les fibres kératiniques du matériau composite déposé après application et séchage.

15

Parmi les agents plastifiants pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer :

- les CARBITOLS de la Société UNION CARBIDE à savoir le CARBITOL ou diéthylène glycol éthyléther, le méthyl CARBITOL ou diéthylène glycol méthyléther, le butyl CARBITOL ou diéthylène glycol butyléther ou encore l'hexyl CARBITOL ou diéthylène glycol hexyléther,

20

- les CELLOSOLVES de la Société UNION CARBIDE à savoir le CELLOSOLVE ou éthylène glycol éthyléther, le butyl CELLOSOLVE ou éthylène glycol butyléther, l'hexyl CELLOSOLVE ou éthylène glycol hexyléther,

25

- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, ainsi que les DOWANOLS de la Société DOW CHEMICAL à savoir le DOWANOL PM ou propylène glycolméthyléther, le DOWANOL DPM ou dipropylène glycol méthyléther et le DOWANOL TPM ou tripropylène glycol méthyléther.

30

On peut encore citer :

- 5 - le diéthylène glycol méthyléther ou DOWANOL DM de la Société DOW
 CHEMICAL,
- l'huile de ricin oxyéthylénée à 40 moles d'oxyde d'éthylène telle que celle ven-
 due par la Société RHÔNE POULENC sous la dénomination de "MULGOFEN
10 LE-719",
- l'alcool benzylique,
- le citrate de triéthyle vendu par la Société PFIZER sous la dénomination de
15 "CITROFLEX-2",
- le 1,3-butylène glycol,
- les phtalates et adipates de diéthyle, de dibutyle et de diisopropyle,
- 20 - les tartrates de diéthyle et de dibutyle,
- les phosphates de diéthyle, de dibutyle et de diéthyl-2 hexyle, et
- les esters de glycérol tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate
25 de glycérol (triacétine).

L'agent plastifiant est présent en une proportion allant, préférentiellement, de 0 à
20% en poids par rapport au poids du mélange constitué par les particules de
polymère filmifiabiles et les particules non filmifiabiles. Cette proportion varie selon
30 l'application envisagée.

Le milieu aqueux cosmétiquement acceptable des compositions de l'invention, est constitué de préférence par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable et compatible avec les particules non-filmifiabiles et les particules filmifiabiles tel qu'un monoalcool, un polyalcool, un éther de glycol, l'acétone ou un ester, seul ou sous forme de mélange. Il est plus particulièrement constitué d'eau ou d'eau et d'un alcool inférieur en C₁-C₄ comme l'éthanol ou l'isopropanol.

Les compositions selon l'invention telles que définies ci-dessus peuvent être utilisées comme base de produit capillaire pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure en particulier des laques aérosol ou des flacons pompes pour fixer les cheveux, des lotions pour la mise en plis ou le brushing, les gels ou les mousses de coiffage.

Les compositions capillaires conformes à l'invention peuvent contenir en plus des additifs cosmétiques conventionnels tels que des conservateurs, des adoucissants, des séquestrants, des parfums, des colorants, des modificateurs de viscosité, des agents propulseurs, des agents nacrants, des agents hydratants, des agents antipelliculaires, des agents anti-séborrhéiques, des filtres solaires, des agents de conditionnement pour les cheveux, des anti-oxydants, des protéines, des vitamines.

Les compositions selon la présente invention peuvent être utilisées comme base de produit de maquillage des cils et des sourcils tel qu'un mascara ou un eyeliner.

Les compositions de maquillage des cils et des sourcils contiennent en général des pigments. Ces pigments peuvent être organiques ou minéraux ou peuvent être également des pigments nacrés. De tels pigments sont bien connus et sont en particulier décrits dans FR 83-09997 (2.528.699). Ils peuvent se présenter sous forme de pâte pigmentaire comme les produits commerciaux COSMENYL vendus par la société HOECHST.

Les compositions de maquillage des cils et des sourcils selon l'invention peuvent comprendre en outre au moins un additif conventionnel choisi parmi un adoucissant, un conservateur, un agent séquestrant, un parfum, un agent épaississant, une huile, une silicone, un agent de cohésion, un agent alcalinisant ou acidifiant, une charge, des agents tensio-actifs anioniques et/ou des agents tensio-actifs non ioniques.

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation du mélange filmogène constitué par :

- la dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiable telle que définie ci-dessus ;
- la dispersion aqueuse de particules rigides et non-filmifiables telle que définie ci-dessus ; comme agent de revêtement des fibres kératiniques dans et pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique.

Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation dudit mélange filmogène dans et pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique destinée à être appliquée sur des fibres kératiniques et à former un gainage homogène et continu desdites fibres.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1 : Préparation d'une dispersion de particules de polymère acrylique rigides et non-filmifiables

Composition du polymère:

- méthacrylate de méthyle	91 % en poids
- acide méthacrylique	5 % en poids
- diméthacrylate d'éthylène glycol (réticulant)	4 % en poids

Mode opératoire :

5 Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 100 g d'eau permutée, 16 g en matière active d'un tensio-actif alkyl éthoxy sulfate vendu sous le nom d'ABEX JKB par la Société RHONE POULENC et 2,5 g de persulfate de potassium. On porte le mélange sous agitation rapide à une température de 80°C.

10 On prépare en parallèle les deux solutions dites « coulées » S₁ et S₂ suivantes :

coulée S₁ (solution de monomères):

	- Méthacrylate de méthyle	1820 g
	- Acide méthacrylique	100 g
15	- Diméthacrylate d'éthylène glycol (réticulant)	80g

coulée S₂ :

	- Eau permutée	5000 g
	- ABEX JKB	160 g
20	- Persulfate de potassium	7,5 g

Lorsque la solution aqueuse dans le réacteur est parvenue à 80°C, on ajoute 10% de la solution S₁ et on laisse réagir 15 minutes. On coule alors pendant une durée de 4 heures, avec un débit constant et simultanément le reste de la solution S₁ et la solution S₂. A la fin des deux ajouts simultanés, on élève la température du milieu réactionnel à 85°C et on maintient à cette température pendant 30 minutes.

On laisse refroidir à température ambiante sous agitation. On filtre sur toile de nylon.

30

On obtient une dispersion de particules de polymère présentant les caractéristiques suivantes :

- Taille moyenne des particules : 92 nm
- Polydispersité en taille de particules mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière avec un appareil du type COULTER N4 SD : $< 0,1$.
- Extrait sec en étuve ventilée à 80°C jusqu'à poids constant : 26,6%

5

EXEMPLE 2: Préparation d'une dispersion de particules de polymère acrylique filmifiables

Composition du polymère:

10

- | | |
|------------------------|-----|
| - Acide acrylique | 10% |
| - Acrylate d'isobutyle | 70% |
| - Acrylate de t-butyle | 20% |

15 Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique centrale, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 62,5 g d'eau permutée, 1,24 g d'une solution aqueuse à 30,4% de tensio-actif alkyl éthoxy sulfate vendu sous le nom d'ABEX JKB par la Société RHONE POULENC et 0,19 g de persulfate de potassium. On porte le mélange sous agitation rapide à une température de 80°C.

20

On prépare en parallèle les deux solutions dites « coulées » S_1 et S_2 suivantes :

coulée S_1 (solution de monomères):

- | | |
|---------------------------|--------|
| - Acide acrylique | 12,5 g |
| 25 - Acrylate d'isobutyle | 87,5 g |
| - Acrylate de t-butyle | 25 g |
| - Dodécane thiol | 1,25 g |

coulée S_2 :

- | | |
|--------------------------------------|---------|
| 30 - Eau permutée | 312,5 g |
| - ABEX JKB solution aqueuse à 30,24% | 11,16 g |
| - Persulfate de potassium | 0,55 g |

Lorsque la solution aqueuse dans le réacteur est parvenue à 80°C, on ajoute 10% de la solution S₁ et on laisse réagir 15 minutes. On coule alors pendant une durée de 4 heures, avec un débit constant et simultanément le reste de la solution S₁ et la solution S₂. A la fin des deux ajouts simultanés, on élève la température du milieu réactionnel à 85°C et on maintient à cette température pendant 30 minutes.

On laisse refroidir à température ambiante sous agitation. On filtre sur toile de nylon.

10

On obtient une dispersion de particules de polymère présentant les caractéristiques suivantes :

- Taille moyenne des particules : 230 nm
- Polydispersité en taille de particules mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière avec un appareil du type COULTER N4 SD : < 0,1.
- Extrait sec en étuve ventilée à 80°C jusqu'à poids constant : 25%
- Poids moléculaire en sommet de pic de chromatographe par exclusion stérique : 70.000.
- Température de transition vitreuse mesurée par DSC : -7°C.

20

EXEMPLE 3 : Mascara

On prépare la composition A suivante :

- 25 - Dispersion de particules de polymère filmifiabiles
de l'exemple 2 (concentrée à l'évaporateur
rotatif jusqu'à un extrait sec de 26,6%) 50% en poids
- Dispersion de particules de polymère
non-filmifiabiles de l'exemple 1 (26,6% en extrait sec) 50% en poids
- 30 - Amino-2 méthyl-2 propanol qs pH 7

On concentre la composition A obtenue à l'évaporateur rotatif jusqu'à obtenir un extrait sec de 40 % en poids.

On réalise une formulation de mascara en mélangeant sous agitation magnétique les ingrédients suivants :

- Composition A 93,3 % en poids
- Pâte pigmentaire vendu sous le nom
COSMENYL NOIR par HOECHST
à 30% en matière active 6,7 % en poids

Aspect du gainage par le mascara de fibres capillaires ou de fibres de polyamide écrués:

On observe ensuite l'aspect du gainage par le mascara de l'invention d'une fibre de polyamide écru de 100µm de diamètre (modèle synthétique du cil) ou d'une fibre provenant de cheveux blonds hollandais (modèle naturel du cil), lesdites fibres de polyamide ou capillaire étant préalablement lavées avec une solution démaquillante classique tel que le produit commercial EFFACIL commercialisé par le groupe L'OREAL, rincées à l'eau osmosée puis séchées à l'air libre.

Les dépôts du mascara sur chaque type de fibre sont effectués par trois passages consécutifs de la fibre au travers d'un peu de mascara placé sur une plaque de verre ou dans un applicateur conique fendu en matière plastique.

Quelle que soit la nature de la fibre, on obtient un gainage homogène, continu d'épaisseur constante (entre 10 et 20 µm à sec).

Résistance à l'eau :

On évalue ensuite la résistance à l'eau du film obtenu avec le mascara en immergeant les fibres gainées de mascara puis séchées pendant 3 heures, dans une quantité d'eau suffisante pour recouvrir lesdites fibres. Sans agitation, les

On effectue les mêmes tests que ceux réalisés pour le mascara de l'exemple 3. Ce mascara conduit à un gainage d'une fibre capillaire ou d'une fibre de polyamide écrue, homogène, continu. Il présente une bonne résistance à l'eau et s'élimine facilement au démaquillant classique (le film se détache complètement de la fibre capillaire au bout de 1 mn et de la fibre de polyamide au bout de 2 mn).

EXAMPLE 5 : Mascara

10

On réalise une formulation de mascara en mélangeant sous agitation magnétique les ingrédients suivants :

- | | | |
|----|---|---------------|
| | - Composition C | 50 % en poids |
| | - Dispersion de particules de polymère | |
| 15 | non-filmifiabiles de l'exemple 1 (40% en extrait sec) | 50% en poids |
| | - Amino-2 méthyl-2 propanol | qs pH 7 |

On effectue les mêmes tests que ceux réalisés pour le mascara de l'exemple 5. Ce mascara conduit à un gainage sur fibre capillaire ou fibre de polyamide écrue, homogène, continu. Il présente une bonne résistance à l'eau et s'élimine facilement au démaquillant classique (le film se détache complètement de la fibre capillaire au bout de 1 mn et de la fibre polyamide au bout de 2 mn).

EXEMPLE 6 : Base de produit capillaire de coiffage

25

On réalise un base de produit capillaire de coiffage en mélangeant sous agitation magnétique les ingrédients suivants :

- | | | |
|----|--|---------------|
| | - Dispersion de particules minérales anisotropes non-filmifiabiles vendue sous le nom *OPTIGEL WA par la société SUD CHIMIE (extrait sec 0,85 %) | 20 % en poids |
| 30 | - Dispersion de particules de polymère | |

filmifiabiles de l'exemple 2 (40% en extrait sec) 80% en poids
- Amino-2 méthyl-2 propanol qs pH 8

* bentonite smectique dont la taille des particules la plus grande est de 1 à 5 µm.

5

On observe l'aspect du gainage de fibres provenant de cheveux blonds hollandais obtenu par cette composition dans les mêmes conditions mises en oeuvre pour le mascara de l'exemple 3. Cette composition conduit à un gainage d'une fibre capillaire, homogène, continu.

10

On observe également l'aspect du gainage par une composition contenant uniquement la dispersion de polymère filmifiable de l'exemple 2. Une telle composition conduit à un gainage de fibre capillaire hétérogène, discontinu.

15

EXEMPLE 7 : Préparation d'une dispersion aqueuse de particules de polymère

acrylique filmifiable

20 Composition du polymère (pourcentage en poids) :

- acrylate d'isobutyle 97%
- acide acrylique 3%

25 Dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique centrale, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un tube à barbotage d'azote, on a introduit 50g d'eau permutée, 0,3 g de tensio actif ABEX JKB et 0,154g de persulfate de potassium. On porte sous agitation rapide à 80°C.

30 On prépare en parallèle les deux solutions dites "coulées" S1 et S2 suivantes :

Coulée S1 (solution de monomère) :

. acrylate d'isobutyle 97g
. acide acrylique 3g
. dodécane thiol 1g

5

Coulée S2 :

. Eau permutée 250g
10 . ABEX JKB (100% matière active) 2,7g
. Persulfate de potassium 0,446g

Lorsque la température du pied de cuve est parvenue à 80°C, on a ajouté 10% du mélange monomère de la "coulée n°1" et on a laissé réagir 15 minutes.

15

On amorce alors l'ajout régulier pendant 4 heures du reste de la "coulée n°1" et simultanément de la "coulée n°2".

Après ces 4 heures de coulée, on a monté la température à 85°C et on a mainte-
20 nu dans ces conditions pendant 30 minutes. Puis on a laissé revenir le milieu réactionnel à température ambiante et on a ajusté à pH 7 par addition d'amino-2 méthyl-2 propanol. Puis on a filtré sur toile de nylon . On a ensuite ramené la concentration du latex de 25% à 40% d'extrait sec en concentrant à l'évaporateur rotatif.

25

Détermination de la transition vitreuse TG = - 20°C.

EXEMPLE 8 : Préparation d'une dispersion aqueuse de particules de polymère acrylique filmifiable

30

Composition du polymère (pourcentage en poids) :

- acrylate d'isobutyle 80%
- méthacrylate de méthyle 20%

- 5 La dispersion de polymère a été préparée dans les mêmes conditions de celles décrites à l'exemple 8, sans l'étape d'ajustement de pH, en utilisant les "coulées" S1 et S2 suivantes :

Coulée S1 (solution de monomère) :

10

- . acrylate d'isobutyle 80g
- . méthacrylate de méthyle 20g
- . dodécane-thiol 1g

15

Coulée S2 :

- . Eau permutée 250g
- . ABEX JKB (100% matière active) 2,7g
- 20 . Persulfate de potassium 0,446g

On a ainsi obtenu latex à 40% d'extrait sec.

- 25 Détermination de la transition vitreuse $T_g = -3^\circ\text{C}$.

EXEMPLE 9 : Mascara

- 30 On a ramené l'extrait de la dispersion de l'exemple n°1 à 40% par concentration à l'évaporateur rotatif.

On a réalisé alors un mélange des trois latex des exemples n°1 (particules de polymère non filmifiable), n°8 et n°9 (particules de polymère filmifiable) dans les proportions suivantes :

5

. Latex de l'exemple n°1 (extrait 40%)	30 g
. Latex de l'exemple n°8 (extrait 40%)	35 g
. Latex de l'exemple n°9 (extrait 40%)	35 g

10 On a ajusté le pH final du mélange à 6,5 par ajout d' amino 2 méthyle 2 propanol.

On a réalise une formulation mascara en mélangeant cette association de trois latex à la pâte pigmentaire COSMENYL NOIR de HOECHST déjà utilisée dans l'exemple n°3 et selon les proportions suivantes:

15

. mélange des trois latex	93,3% en poids
. pâte pigmentaire COSMENYL NOIR à 30% en matière active	6,7% en poids

20 On a observé les propriétés de gainage conférées par ce mascara selon les conditions indiquées à l'exemple 3. On a constaté un gainage homogène, continu et d'épaisseur constante.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle
5 contient dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable comme agent de revêtement des fibres kératiniques, de 15 à 60 % en poids en extrait sec d'un mélange filmogène constitué par :

(A) au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiées par
10 elles-mêmes ou filmifiées en présence d'au moins un agent plastifiant ; la température Tg de transition vitreuse du polymère ou du mélange polymère/agent plastifiant étant inférieure ou égale à 25°C ; et

(B) au moins une dispersion aqueuse de particules non-filmifiées, sphériques ou
15 anisotropes, susceptibles de former un réseau de percolation dans la matrice du film formé à partir des particules filmifiées et d'éventuellement de l'agent plastifiant ;

lesdites particules non-filmifiées sont différentes des pigments et sont présentes
20 dans ledit mélange filmogène dans des concentrations allant de 20 à 90 % en volume lorsqu'elles sont sphériques et dans des concentrations allant de 10 à 80 % en volume lorsqu'elles sont anisotropes.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la température Tg de transition vitreuse varie de -50°C à 25°C.
25

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la température Tg de transition vitreuse est inférieure ou égale à 10°C.

30 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les polymères constituant les particules filmifiées sont choisis parmi les polymères à insaturation éthylénique tels que les polyacryliques, les polyvi-

nilyques, les polyoléfines ; les polycondensats tels que les polyuréthanes, les polyester, les polyamides, les polyurées ; les polymères naturels ou naturels modifiés.

- 5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les polymères constituant les particules filmifiables sont choisis parmi des polymères filmifiables amphotères contenant des monomères porteurs de groupes amphotères ou des polymères anioniques contenant des monomères porteurs de groupes anioniques ionisés ou ionisables

10

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la proportion en monomère amphotère ou en monomère anionique varie de 2 à 15 % en poids par rapport au poids total des monomères constituant le polymère filmifiable.

- 15 7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait que les monomères amphotères sont des monomères bêtaïniques et que les monomères anioniques sont porteurs de groupes acide carboxylique et/ou de groupes acide sulfonique et/ou de groupes acide phosphorique.

- 20 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les groupes bêtaïniques ou acides du polymère filmifiable sont partiellement ou totalement neutralisés de telle sorte que le pH final du mélange constitué par la dispersion aqueuse de particules filmifiables et de la dispersion aqueuse de particules rigides et non-filmifiables soit compris entre 4 et 8 et plus préférentiellement entre 6 et
25 7,5.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les polymères constituant les particules filmifiables ont un poids moléculaire, mesuré par chromatographie d'exclusion stérique, inférieur ou égal à
30 500.000.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les particules non-filmifiées sphériques ont une taille moyenne inférieure ou égale à 1 μm et plus préférentiellement inférieure ou égale à 600 nm

5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que les particules non-filmifiées anisotropes ont une taille maximale inférieure ou égale à 30 μm et plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 μm .

10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les particules non-filmifiées du type minéral sont choisies dans le groupe constitué par les silices, les argiles, les microfibrilles de titanates, les carbures de silicium.

15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les particules non-filmifiées sont des particules de polymère ayant une température de transition vitreuse T_g supérieure ou égale à 50° C et plus particulièrement supérieure à 70°C.

20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les particules rigides et non-filmifiées sont des particules sphériques de polymère réticulé.

25 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que l'agent réticulant est présent dans des proportions allant de 0,1 à 50% en poids par rapport au poids du polymère non-filmifiable.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, 13 à 15, caractérisée par le fait que les particules non-filmifiées sont des particules sphériques de polymère choisis parmi :

- 30 - les polymères à insaturation éthylénique tels que les polyacryliques ou les polyvinyliques ;
- les polycondensats tels que les polyuréthanes ou les polyurées.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, 13 à 16, selon laquelle le polymère constituant les particules non-filmifiabiles est choisi parmi des polymères non-filmifiabiles amphotères contenant des monomères porteurs de groupes amphotères et des polymères non-filmifiabiles anioniques contenant des monomères porteurs de groupes anioniques ionisés ou ionisables.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que la proportion en monomère amphotère ou en monomère anionique varie de 2 à 15 % en poids par rapport au poids total des monomères constituant le polymère non-filmifiable.

19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée par le fait que les monomères amphotères sont des monomères bétainiques et que les monomères anioniques sont des monomères porteurs de groupes acide carboxylique et/ou de groupes acide sulfonique et/ou de groupes acide phosphorique.

20. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les groupes bétainiques ou acides du polymère filmifiable sont partiellement ou totalement neutralisés de telle sorte que le pH final du mélange constitué par la dispersion aqueuse de particules filmifiabiles et de la dispersion aqueuse de particules rigides et non-filmifiabiles soit compris entre 4 et 8 et plus préférentiellement entre 6 et 7,5.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un agent plastifiant dans des proportions inférieures ou égales à 20% en poids par rapport au poids total du mélange constitué par les particules de polymère filmifiabiles et les particules non filmifiabiles.

22. Produit capillaire pour le coiffage et/ou le maintien de la chevelure, caractérisé par le fait qu'il contient au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

23. Produit de maquillage des cils ou des sourcils, caractérisé par le fait qu'il contient au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

5

24. Mascara, caractérisé par le fait qu'il contient au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

25. Utilisation d'un mélange filmogène constitué par

- 10 - une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; et
- une dispersion aqueuse de particules non-filmifiabiles telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; comme agent de revêtement des fibres kératiniques dans et pour la préparation d'une composition cosmétique ou der-
- 15 matologique.

26. Utilisation d'un mélange filmogène constitué par

- une dispersion aqueuse de particules de polymère filmifiabiles telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; et
- 20 - une dispersion aqueuse de particules rigides et non-filmifiabiles telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 ; dans et pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique destinée à être appliquée sur des fibres kératiniques et à former un gainage homogène et continu desdites fibres.

25

PCT/FR 98/00080

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 764 436 A (OREAL) 26 March 1997 see the whole document ---	1-10, 13-26
X	EP 0 288 012 A (KAO CORP) 26 October 1988 see the whole document ---	1, 4, 5, 7, 10, 14-19, 22, 25
X	WO 91 12793 A (OREAL) 5 September 1991 see page 1-3 see page 5, line 3-10 see examples 1-10 ----- -/--	1, 4, 12, 22-25

X Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 1998

Date of mailing of the international search report

07/05/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/FR 98/00080

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>GB 2 238 242 A (MAYBE HOLDING CO) 29 May 1991</p> <p>see page 1-9; tables 1-3 -----</p>	<p>1,4,5,7, 9-12,15, 16,23-25</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00080

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0764436 A	26-03-97	FR 2739022 A	28-03-97
		FR 2739024 A	28-03-97
		CA 2186147 A	22-03-97
		JP 9110631 A	28-04-97
EP 0288012 A	26-10-88	DE 3882162 A	12-08-93
		DE 3882162 T	07-04-94
		ES 2058168 T	01-11-94
		HK 103494 A	07-10-94
		JP 1025713 A	27-01-89
		JP 2539247 B	02-10-96
		PH 25567 A	08-08-91
		SG 112394 G	13-01-95
		US 4957992 A	18-09-90
		US 5039519 A	13-08-91
WO 9112793 A	05-09-91	FR 2659011 A	06-09-91
		AU 635630 B	25-03-93
		AU 7452491 A	18-09-91
		CA 2046600 A	02-09-91
		DE 69101889 D	09-06-94
		DE 69101889 T	22-12-94
		EP 0471054 A	19-02-92
		ES 2052376 T	01-07-94
		JP 2623168 B	25-06-97
		JP 4505469 T	24-09-92
GB 2238242 A	29-05-91	US 5053221 A	01-10-91
		CA 2030289 A	21-05-91
		JP 3209308 A	12-09-91
		MX 172080 B	01-12-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/00080

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/032

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 0 764 436 A (OREAL) 26 mars 1997 voir le document en entier ---	1-10, 13-26
X	EP 0 288 012 A (KAO CORP) 26 octobre 1988 voir le document en entier ---	1, 4, 5, 7, 10, 14-19, 22, 25
X	WO 91 12793 A (OREAL) 5 septembre 1991 voir page 1-3 voir page 5, ligne 3-10 voir exemples 1-10 ---	1, 4, 12, 22-25
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/05/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/00080

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>GB 2 238 242 A (MAYBE HOLDING CO) 29 mai 1991</p> <p>voir page 1-9; tableaux 1-3 -----</p>	<p>1,4,5,7, 9-12,15, 16,23-25</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/00080

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0764436 A	26-03-97	FR 2739022 A	28-03-97
		FR 2739024 A	28-03-97
		CA 2186147 A	22-03-97
		JP 9110631 A	28-04-97
EP 0288012 A	26-10-88	DE 3882162 A	12-08-93
		DE 3882162 T	07-04-94
		ES 2058168 T	01-11-94
		HK 103494 A	07-10-94
		JP 1025713 A	27-01-89
		JP 2539247 B	02-10-96
		PH 25567 A	08-08-91
		SG 112394 G	13-01-95
		US 4957992 A	18-09-90
		US 5039519 A	13-08-91
WO 9112793 A	05-09-91	FR 2659011 A	06-09-91
		AU 635630 B	25-03-93
		AU 7452491 A	18-09-91
		CA 2046600 A	02-09-91
		DE 69101889 D	09-06-94
		DE 69101889 T	22-12-94
		EP 0471054 A	19-02-92
		ES 2052376 T	01-07-94
		JP 2623168 B	25-06-97
		JP 4505469 T	24-09-92
GB 2238242 A	29-05-91	US 5053221 A	01-10-91
		CA 2030289 A	21-05-91
		JP 3209308 A	12-09-91
		MX 172080 B	01-12-93